

SHEET FORMED ELECTRODE AND MANUFACTURE OF SAME AND SECONDARY BATTERY USING IT

Publication number: JP2168560 (A)

Also published as:

Publication date: 1990-06-28

 JP2725786 (B2)

Inventor(s): OSAWA TOSHIYUKI; KIMURA OKITOSHI; KAHATA TOSHIYUKI; YONEYAMA SACHIKO

Applicant(s): RICOH KK

Classification:

- international: G02F1/155; H01B1/12; H01M2/02; H01M2/16; H01M4/02; H01M4/60; H01M4/64; H01M10/40; G02F1/01; H01B1/12; H01M2/02; H01M2/16; H01M4/02; H01M4/36; H01M4/64; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/02; H01M4/60; H01M10/40

- European: G02F1/155; H01B1/12H4; H01B1/12H6; H01M2/02E2D; H01M2/16E; H01M4/02M; H01M4/60; H01M4/64; H01M10/40; H01M10/40B

Application number: JP19880152227 19880622

Priority number(s): JP19870168280 19870706; JP19870219056 19870903; JP19870242517 19870929; JP19870248093 19871002; JP19870252519 19871008; JP19870252520 19871008; JP19870282134 19871110; JP19870283095 19871111; JP19880053829 19880309

Abstract of JP 2168560 (A)

PURPOSE:To provide a lightweight, high energy density sheet-shaped electrode with high close contacting performance and high mechanical properties by forming an electrode from a highpolymer material active substance of specific series copolymer and an electricity collector of Al subjected to specified processing. **CONSTITUTION:**An electrode is formed from a highpolymer active substance of aniline series copolymers and an electricity collector of Al subjected to surface roughing process. This embodies a lightweight, high density sheet-shaped electrode which has high mechanical properties and high close contacting performance.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平2-168560

⑬ Int. Cl. *

H 01 M 4/60
4/02
10/40

識別記号

庁内整理番号

B 8222-5H
Z 8939-5H
8222-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全19頁)

⑮ 発明の名称 シート状電極、その製造方法およびそれを用いた二次電池

⑯ 特 願 昭63-152227

⑰ 出 願 昭63(1988)6月22日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)7月6日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭62-168280

㉑ 昭62(1987)9月3日 ㉒ 日本(J P) ㉓ 特願 昭62-219056

㉔ 昭62(1987)9月29日 ㉕ 日本(J P) ㉖ 特願 昭62-242517

㉗ 昭62(1987)10月2日 ㉘ 日本(J P) ㉙ 特願 昭62-248093

⑺ 発 明 者	大 澤 利 幸	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑺ 発 明 者	木 村 興 利	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑺ 発 明 者	加 幡 利 幸	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑺ 発 明 者	米 山 祥 子	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑰ 代 理 人	弁理士 小松 秀岳	外2名	

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

シート状電極、その製造方法およびそれを用いた二次電池

2. 特許請求の範囲

- (1) 高分子材料活物質と集電体とからなるシート状電極において、前記高分子材料活物質がアニリン系重合体であり、前記集電体が粗面処理されたシート状アルミニウムであることを特徴とするシート状電極。
- (2) アニリン系重合体をさらに導電性高分子材料で被覆した請求項(1)記載のシート状電極。
- (3) アニリン系重合体をさらに高分子固体電解質で被覆した請求項(1)記載のシート状電極。
- (4) 正極として請求項(1)～(3)のいずれかに記載のシート状電極を用いたことを特徴とする二次電池。
- (5) 正極、セパレータ及び負極の各要素がシート状態であり、正極と負極がセパレータを介して交互に交差して折りたたまれ集電体の両

極端子が、正負極の相対する末端にある構造の二次電池であって、正極としてアニリン系重合体活物質の層がアルミニウム集電体の両表面上に形成された請求項(1)～(3)のいずれかに記載のシート状電極を用いたことを特徴とする二次電池。

- (6) 正極、固体電解質及び負極の各要素を有し、正極として請求項(1)～(3)のいずれかに記載のシート状電極を用いたことを特徴とする二次電池。
- (7) 請求項(1)記載のシート状電極を製造する方法において、 $P K a$ が $-2.5 \sim 2.5$ である酸の存在下でアニリン系化合物を電解重合することを特徴とする上記シート状電極を製造する方法。
- (8) 第2段階として $H B r F_4$ の存在下で電解重合を継続する請求項(7)記載のシート状電極を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明
[産業上の利用分野]

本発明はシート状電極、その製造方法およびそれを用いた二次電池に関する。

【従来の技術】

ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子材料は、金属材料に比べ軽量であり、また、アニオンあるいはカチオンをドーピングすることにより、高い電気伝導度を示し、電気化学的に活性であることから、エレクトロクロミック素子、各種センサー、電池などの電極への応用が検討されている。

導電性高分子材料のうちでもアニリン系重合体は、製造法が比較的容易で、空気酸化や水分に対して安定であり、しかも電気化学的酸化還元が可逆的に進み、サイクル寿命も長く、自己放電も少ない等電極活性物質としてすぐれた特性を有することから有望視されている。

しかしながら、アニリン系重合体を前述したような電極に応用した場合、アニリン系重合体の集電が難しいため、それ自体で集電体としての機能を果たせることも可能ではあるが、内部イ

ンピーダンスの改善、電極の信頼性の向上を考え、むしろ別途他の集電体と組合せて、電極とすることが望ましい。

又、アニリン系重合体等高分子材料活物質の優れた点は、シート状に加工できることであり、それを保持する集電体もシート状であることが望まれる。

特に電池として応用する場合、エネルギー密度の点で、集電体は軽量かつかさばらないものが好ましい。

集電体の軽量化および薄膜化の観点からは集電体としてアルミニウムの採用が考えられる。しかし、アルミニウムは、一般にその表面上に酸化物被膜を有しており、この酸化物被膜はアルミニウム上にアニリン系重合体膜をアニリン系モノマーの電解重合によって均一に生成せしめる場合に障害となる。

この問題を解消するための提案もなされている。すなわち、特開昭81-133557号には、自然の酸化被膜を残しているアルミニウム基板上

に金属や炭素等の電子伝導性被覆を設けるか、あるいはアルミニウム基材をあらかじめ苛性アルカリで洗浄処理して自然の酸化被膜を除去して光輝アルミニウムとして、これに直接あるいは重金属被覆を施した後電解重合により導電性ポリマー膜を生成させることが開示されている。

しかしながら、このような構成とした場合、たとえば、酸化被膜を除去した光輝アルミニウム面に直接電解重合しようとしても、反応液中へのアルミニウムの溶出が著しくアニリン系重合体膜を形成することは困難であり、また、溶出の少ない反応液を選択して電解重合してもやはり重合膜を形成することはできない。また、電子伝導性被覆や重金属被覆を設けることはそれだけ製造工程が複雑となり、生産性が低下するばかりか、アルミニウム集電体とアニリン系重合体との密着性も十分でなく、電池性能の信頼性が期待できない等の新たな問題点を発生する。

このように、電極活物質と集電体との密着性

も集電効果を上げるうえで重要であることから、有機二次電池用の集電体については数多くの検討がなされてきた。例えば、特開昭58-115776、58-115777には集電体と高分子材料活物質との密着方法が報告されているが、いずれも成膜性が悪く機械的強度に劣る等の欠点を有し、集電体と高分子材料活物質との接触は十分とせず、充放電を繰り返すうちに高分子材料が集電体より剥離、欠落しやすく、集電効率が悪く、繰り返し寿命の短いものであった。さらにまた、エキスパンドメタル、金網等を集電体として、電極に用いて導電性高分子を電解重合させることが、特開昭82-20243、あるいは前記の同81-133557に報告されているが、この様なエキスパンドメタルを用いた場合、導電性高分子の持つモルフォロジーの良さを十分に利用できず、モルフォロジーの制御も難しかった。これは、線材の太さ、形状によって導電性高分子のモルフォロジーが決まってしまうためと考えられる。また、これら二次元網目状金属は薄いシート状、

特に $50\mu\text{m}$ 以下の厚みのシート状にすることは難しく、製造される電極及びそれを用いた電池は厚さの面で制約をうけシート状電極の集電体としては不適切である。さらに導電性高分子は二次元網目状金属のそれぞれの線材を中心に重合していくため、格子間に成長させることは難しく、成長したとしても、その時には線材上の導電性高分子は、相当の厚さをもち電極厚さの均一性がなくなってしまうのが実情であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、こうした実情に鑑み、軽量で高エネルギー密度で機械的に優れ、密着性の高いアルミニウム集電体—アニリン系重合体複合シート状電極を提供することを目的とする。さらに本発明は、軽量で高エネルギー密度の電池を提供することを目的とする。又、本発明は、アルミニウム集電体上にアニリン系重合体膜を作成する新規な方法、即ちシート状電極を製造する方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

前記集電体が粗面化処理されたシート状体であることを特徴とするシート状電極、本発明の第2発明は、アニリン系重合体をさらに導電性高分子材料で被覆した該シート状電極、本発明の第3発明はアニリン系重合体をさらに高分子固体電解質で被覆した該シート状電極、本発明の第4発明は、正極として上記のシート状電極を用いた二次電池、本発明の第5発明は、正極、セパレータ及び負極の各要素がシート状体であり、正極と負極がセパレータを介して交互に交差して折りたたまれた構造の二次電池であって、正極としてアニリン系重合体活性物質の層が集電体の両表面上に形成された上記のシート状電極を用いたことを特徴とする二次電池、本発明の第6発明は正極、固体電解質及び負極の各要素を有し、正極として上記のシート状電極を用いたことを特徴とする二次電池、本発明の第7発明は上記シート状電極を製造する方法において、 PKa が $-2.5\sim 2.5$ である酸の存在下でアニリン系化合物を電解重合することを特徴とする上

本発明者らは、従来より上記課題解決のため研究を重ねてきたが、アニリン系重合体を電極活性物質として集電体上に被覆したシート状電極において、集電体として粗面化処理されたシート状アルミニウムを用いることにより、解決し得ることを見出し、本発明に至った。

また、該シート状電極を電池に用い、高分子固体電解質と複合、あるいは特定の方法で実装することにより、さらに電池の性能及び信頼性を改善することに成功した。さらに本発明者等は、該シート状電極が種々の分野に応用可能であることを認識した。例えば、電池の電極として応用した場合、その性能及び信頼性の高いものが得られた。特に該シート状電極を用い特定の方法で実装し、あるいは高分子固体電解質と複合することにより勝れたシート状薄型電池の作製に成功した。

即ち、本発明の第1発明は高分子材料活性物質と集電体とからなるシート状電極において、前記高分子材料活性物質がアニリン系重合体であり、

記シート状電極を製造する方法であり、さらに本発明の第8発明は、前記シート状電極を製造する方法において、第2段階として HBF_4 の存在下で電解重合を継続する方法である。

本発明のシート状電極の構成を図面に基いて説明する。第1～3図は、本発明の第1～第3発明に対応するシート状電極の層構成を説明する図である。1はアニリン系重合体活性物質、2は粗面化処理されたアルミニウム集電体、3は導電性高分子材料被覆層、3'は高分子固体電解質である。

本発明のシート状電極の特徴は、活性物質としてのアニリン系重合体が被覆される集電体がアルミニウムであり、かつこれが粗面化処理されている点にある。アルミニウム集電体を粗面化処理することにより、アルミニウム集電体上にアニリン系重合体膜を確実に形成でき、かつ、アニリン系重合体とアルミニウム集電体との密着性が強固なものとなり、電気的に良好な接続が取れるため、すべてのアニリン系重合体活性

質を有効に利用できる。加えて、アルミニウム集電体とアニリン系重合体活物質の接触面積を実質的に増大せしめることができるため内部抵抗を小さくすることができ、また、電池においては短絡電流密度を増大せしめることができる。

アルミニウム集電体としては、導電性のシート状体が用いられる。また、シート状体とは薄い平板であり厚さは $3 \sim 150 \mu\text{m}$ 好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 特に好ましくは $10 \sim 80 \mu\text{m}$ のものである。また面積については 2cm^2 以上、さらに 10cm^2 以上ものが好ましいが、用途に応じて変化させることができる。従って、これら厚み、大きさで限定されるものではない。厚さが $3 \mu\text{m}$ 未満であれば粗面化処理により集電体そのものの機械的強度が得られず、また、 $150 \mu\text{m}$ を越えると活物質の最大固定化付着量を考慮すると軽量化のメリットは失われた、折り曲げに対して自己回復することができない。また、本発明に使用するアルミニウムシートは、表面の結晶性が(110)および(111)が主であるもの

が好ましい。

本発明において粗面とは貫通しないマイクロな凹凸を有するものであり、アルミニウム集電体上に電解重合法によりアニリン系重合物を形成する場合、電気化学反応において、電界の集中を避ける様な形状であることが好ましい。即ち、面方向に対して均一な、表面あざさ $1 \sim 24 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 12 \mu\text{m}$ 、周期 $100 \mu\text{m}$ 以下をもちてくり返れる凹凸であることが好ましい。また凹凸は鋭利でない形状がよい。この粗面化はエメリー紙、研磨材、研磨機による機械研磨、イオンスパッタ、電解エッチング等電気化学的方法により加工することが出来、多孔質状、繊維状、不織布状に加工されていてもよい。

また、これらの処理は不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。集電体表面を粗面化することにより、アニリン系重合体活物質は、集電体表面の凹凸を被覆することになるので、アニリン系重合体活物質と集電体の接触面積が、未処理の場合に比して各段に大きくなる。その結果、

本発明のシート状電極は集電効率が向上し、また、アニリン系重合体活物質と集電体との密着がとれているので、この電極を用いて一層繰り返し寿命の長い信頼性の高い電池を実現できる。

アニリン系重合体の厚みとしては、 $1000 \mu\text{m}$ 以下で効果的である。

また、本発明において、上記アルミニウム集電体シートは、その機械的強度を補うため、基材と複合化することもできる。

このような目的で本発明に使用する基材の材質としてはアルミニウムの機械的強度（特に折り曲げ、引裂き）を補うものであれば金属、プラスチック等、特に制限されるものではないが、軽量化の観点からはプラスチック材料が好ましい。具体的には金属としてはニッケル、ステンレスなどプラスチック材料としてはポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリル樹脂等が用いることができ、以下に述べるアルミニウムと基材との複合化方法や機能性電池の開発目的にあわせ随時選択されるべきもの

である。

アルミニウムと基材との複合化においては基材がプラスチック材料の場合、アルミニウムを蒸着、スパッタリング等の方法を用いて基材上に複合化する方法、もしくはポリカーボネートやアクリル樹脂のように溶剤に可溶なプラスチック材料の場合アルミニウム上にディッピング等の方法でプラスチックをコーティングあるいは融着することにより複合体を作成する方法も可能である。しかし軽量化やアルミニウムと基材との密着強度を考えると蒸着、スパッタリング等の方法を用いることが好ましい。この場合、蒸着、スパッタリング等の方法で作成した導電層は厚くするため、アルミニウムの粗面化は基体自体をエメリー紙等で粗面化した後、複合することが好ましい。基材が金属の場合には蒸着、スパッタリング等の方法に加え、電気化学的に基材上にアルミニウムを析出させる方法を用いることができる。この方法は複合体をより安易に製造できるとともに複合体の片面酸化が可能

であるという利点を有している。

また、アニリン系重合体のアルミニウム集電体に対する重量は、2倍以内であることが好ましい。これ以上であると集電体の機能は不十分となり、活物質内にさらに他の集電材料を含有せしめる必要がある。

本発明において、アルミニウム集電体に粗面化処理を施すことにより上記したようにアルミニウム集電体とアニリン系重合膜との密着性を向上することができるが、このような作用はむしろ副次的なものである。本発明において最も重要なことは、この粗面化処理によってはじめアルミニウム集電体上に均一にアニリン系重合体膜を形成することができるという事実である。

すでに述べたように、従来アルミニウム上にアニリン系重合体を形成するためには、あらかじめ自然状態の酸化被膜をもつアルミニウム面に電子伝導性の膜を形成するか、あるいは該酸化被膜を除去した光輝面に重金属を被覆すると

いった前処理が必要であった。後に述べる比較例4にみるように、該光輝アルミニウム面に直接電解重合を試みてもアニリン系重合体膜を形成することはできない。これはアルミニウム酸化被膜の形成速度が極めて速いため、酸化被膜の除去処理をしてもその直後に再び酸化被膜を成し、光輝アルミニウム面には実際には酸化膜が存在しており、これがアニリン系単量体の電解重合の阻害要因となるためと考えられる。

したがって、本発明においてアルミニウム面に対して単に粗面化処理を施すという簡易な操作により、そしてこのような処理をしてもアルミニウム面には自然状態の酸化被膜が存在しているにもかかわらず、アニリン系重合体膜を均一に形成することができ、加えてその密着性にもすぐれているなどということは、全く予想外の驚くべき事実である。

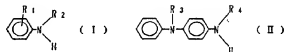
本発明のシート状電極は、前記のように粗面化処理されたアルミニウムシートを電極として、アニリンまたはその誘導体を電解重合し、該ア

ルミニウム電極上にアニリン系重合体を膜状に析出せしめることにより製造することができる。

この場合、アルミニウムの両面にアニリン系重合体膜を形成するが、一方の面を絶縁層でマスクして電解重合を行えば、片面のみに重合体膜を形成することもできる。

この電解重合方法は、一般には例えば、J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.7, 1508-1509(1983), Electrochem. Acta., Vol.27, No.1, 61-65(1982), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1199-(1984)などに示されているが、単量体と電解質とを溶媒に溶解した液を所定の電解槽に入れ、電極を浸漬し、閉極酸化あるいは陰極還元による電解重合反応を起こさせることによって行うことができる。

本発明に用いる単量体のアニリン及びその誘導体は、一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)で表わされるものであり、



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は水素、アルキル、アリール)

具体的にはアニリン、4-アミノジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、4-(N-メチルアミノ)ジフェニルアミン、ジフェニルアミン、0-メチルアニリン、0-エチルアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、4-(N-エチルアミノ)ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン等が挙げられる。これらアニリンおよびその誘導体は単独でもまた2種類以上の混合物として使用することができる。しかし、最も好ましいものはアニリンである。

アニリンおよびその誘導体の電解重合は酸性水溶液中で行われるが、その時使用される酸としては酸のPKaが-2.5以上+2.5以下、より好ましくは-2.0以上+2.0以下のものであることが

必要である。このような酸としては例えば硫酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類、トリフルオロ酢酸等を挙げることができる。過塩素酸(PKa約-3.1)、テトラフルオロほう酸(PKa約-4.9)、塩酸(PKa約-4)を用いるとアニリンの重合電位でアルミニウムの電解電流が観察され重合は進行しない。また硝酸(PKa約-3)を使用するとアニリンの重合電位で電流は流れずアルミニウムは溶解しないが、やはりポリアニリンは生成しない。フッ化水素酸(PKa約3.2)を用いた場合にも同様な現象が観察され、アニリンの重合は進行しない。これらの現象はアルミニウムの溶出や酸化が影響していると考えられ、検討の結果上述した $\text{PKa} \sim 2.5$ から $+2.5$ の範囲にある酸を使用することにより良好な結果が得られることが判った。

しかし、 PKa が $-2.5 \sim +2.5$ の範囲外の酸のうち、とくにテトラフルオロほう酸中ではアニリン系重合物のフィブリルの発達がよく、優れ

た日已保持性、電気的特性を示すので、このような特性を生かすため電解重合を2段階で行うことも有利である。即ち、本発明の第8発明により第1段階ではアルミニウムが溶出しないうち $\text{PKa} \pm 2.5$ の範囲内の酸を用いてアルミニウム面にアニリン系重合体被膜を形成しておき、第2段階として前記フィブリルの成長を一掃顕著にせしめる酸の存在下でアニリン系化合物の電解重合を継続するという形成法も有利な方法である。

ここでフィブリル状アニリン系重合体は平均径 $0.08 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の繊維状構造を有することが望ましい。

本発明者の研究によれば、ポリアニリン系重合体のフィブリルの形態に影響する因子としては、上記の酸の種類その他にポリアニリン系重合体の合成時の条件である電解質の種類、 pH 、電解電位または電解電流あるいは温度があり、これらによりその長さ、太さ、比表面積及び電極特性が変化することが見出された。そして、

アニリン系化合物の重合体の電池への応用を種々検討した結果、多孔質電極上にアニリン系化合物の重合体を重合した電極を電池用電極に用いた場合、とくにアニリン系重合体のBETによる比表面積が $1 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の時、充放電時の電極反応がスムーズに行うことができるので好ましいことがわかった。

電界重合時の単量体アニリン系化合物の濃度は $0.001 \sim 2 \text{ モル/l}$ 、好ましくは $0.01 \sim 1.5 \text{ モル/l}$ である。酸濃度は 0.5 モル/l 以上、好ましくは $0.5 \sim 8.0 \text{ モル/l}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 4.0 \text{ モル/l}$ であり、また単量体に対して酸のモル比 $3 \sim 10$ の範囲であるとき、アニリン系重合体の生成速度は、速く、かつアルミニウム電極上に均一で密着性の良好な高重合度のアニリン系重合体を得ることができる。

電解酸化重合法としては、定電流法、定電位法、定電圧法、電位走査法などを用いることができる。定電流法の場合、電流密度を $0.1 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは $1 \sim 30 \text{ mA/cm}^2$

とする。定電位法の場合、陽極電位は飽和カロメル比較電極に対して $0.5 \text{ V} \sim 2.5 \text{ V}$ 、好ましくは $0.7 \text{ V} \sim 0.95 \text{ V}$ である。

電解重合時の電極を構成する材料としては、本発明においては、作用極にアルミニウムを、対極に例えば Au 、 Pt 、 Ni 等の金属、 SnO_2 、 In_2O_3 等の金属酸化物、炭素これらの複合電極あるいはコーティング電極などを挙げることができる。

本発明の第2発明においてはこのようなして得られたアニリン系重合体上に高分子被覆層を設けることによりアニリン系重合体のフィブリルは保護されまた高分子材料によりフィブリルの結着による複合体の機械的強度の一層の改善を行う。本発明に用いる高分子被覆層としてはジメチルホルムアミドなど有機溶媒に不溶で、またアニリン系重合体のドーブ、脱ドーブ反応を阻害させることなくイオンを拡散することのできる例えばフラン、ピロール、チオフェン、ベンゼン、ジフェニルベンジジン、アズ

レン及びこれら誘導体を原料とした重合体及び H_2SO_4 、 HCl 、 HBF_4 等の酸から製造される不溶性ポリアニリン等を挙げることができる。

これら高分子材料として特に好ましくは、 H_2SO_4 、 HCl 、 HBF_4 の存在下で得られる不溶性ポリアニリン、ドーピング電位の接近しているジフェニルベンジジン重合体、本発明者らが特開昭62-150851で提案しているようなポリフラン、機械的強度の高いポリピロールである。高分子被覆層はフィブリル状ポリアニリン単位重量に対し0.05～1.0の割合で被覆することが好ましい。

これらの高分子を被覆する方法としては先に得られたフィブリル状アニリン系重合体電極を電解用電極として用い電解重合法により高分子被覆層を設けることにより、フィブリル状アニリン系重合体のフィブリルを均一に被覆することができ、また、フィブリル間の結着を行うことができる。

ることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

本発明の第3の発明によれば、アルミニウム集電体上のアニリン系重合体のフィブリルを保護し、強度を向上せしめる別種の態様として、これを高分子固体電解質により被覆したシート状電極が提供される。

本発明でアルミニウム-アニリン系重合体複合材料の諸特性を保持したまま強度を付与させるために用いる樹脂は、イオン伝導性高分子材料が選ばれる。一般にポリマーのガラス転移温度が低い程イオン伝導度が高いことから、高イオン伝導性高分子材料は、柔軟で常温におけるポリマー鎖の分子運動が激しいという特徴を有している。このことは該複合電極の強度を高めるだけでなく、電極のレドックス反応の際、物質移動に伴った膨潤、収縮のストレスを吸収する効果がある。

本発明で用いられる高分子固体電解質はイオン伝導性が良好で、かつ電子伝導性の低い分

電解重合の方法としては、単量体としては、アニリン、フラン、ピロール、チオフェン、ベンゼン、トリフェニルアミン、ジフェニルベンジジン、カルバゾール、アズレンあるいはこれら誘導体を例示することができるが、特にこれらに限定されるものではない。

電解質としては、例えばアニオンとして、 Cl^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} および芳香族スルホン酸アニオン金属錯アニオンが、又、カチオンとして H^+ 、4級アンモニウムカチオン、リチウム、ナトリウム又はカリウムなどを例示することができるが、特にこれらに限定されるものではない。

また、溶媒としては、例えば、水、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジクロルメタン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、あるいはニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒などを挙げ

る材料であり、少なくともマトリクスとなる高分子とキャリアとなる電解質塩とから構成されている。

さらに高沸点を有し、誘電率の高い有機化合物を添加するとよい。

これらを大別すると、①溶媒、高分子マトリクス、電解質塩の3成分からなるゲル状の半固体電解質あるいは、②イオン解離基を有する高分子マトリクスと電解質塩からなる2成分系、さらに③、④の高分子マトリクスが架橋された架橋型高分子固体電解質がある。①の高分子マトリクスとしては例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシドからなるマトリックスや、ポリアクリロニトリル、ポリビニルデンフルオリド等が挙げられ、②、③の高分子マトリクスとしては、 $\{CH_2CH_2O\}_n$ 、



を主鎖または側鎖に含むものがあげられる。

なかでも③のポリエチレンオキシド架橋体は、電極の被覆材として強度、フレキシビリティがあり、好ましい。また⑤の高分子マトリックスの材料の少なくとも一部にポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレンイミン等の熱融着性高分子を使用することによりさらに界面の接着性の優れた有機固体二次電池を加熱圧着法により効率よく製造することが可能となる。

キャリアとなる電解質塩としては、 SCN^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 等のアニオンと、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属カチオン、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 等の有機カチオン等のカチオンとからなる電解質塩が挙げられる。④への添加剤としては、高沸点溶媒(可塑剤)クラウンエーテル、オリゴマー成分が挙げられる。

しい。

この時のアニリン系電解重合膜の膜厚は電解重合の際の通電電荷量で調整することができる。

また、このように高分子固体電解質を積層する際、アルミニウム集電体とアニリン系電解重合膜の密着性がよいと、両者間に高分子固体電解質が入り込まず、すなわち、電子伝導を防げる層をつくらないため良好な電池特性を得ることができる。

以上述べた本発明の電極は種々応用可能であるが、二次電池、エレクトロクロミック素子、スイッチング素子、センサー、光電変換素子、メモリー素子等を例として挙げることができる。

次に本発明の電極を二次電池に応用した場合について説明する。

この二次電池は少なくとも正極に本発明の電極を用い、この電極の高分子材料活物質がアニオン又はカチオンによってドーブされてエネルギーを貯え、脱ドーブによって外部回路を通してエネルギーを放出するものである。即ち、本

高沸点、高誘電率を有する化合物としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これら化合物を添加することにより、イオン伝導度は著しく増大し、電解質溶液と同程度となった。複合電極を溶液系あるいは半固体状で使用する際は、固体電解質が該化合物の添加により膨脹するため、積層化する前に高分子中に該化合物を含浸させなくてはならない。

上記高分子固体電解質の複合積層化法は、アルミニウム集電体-アニリン系重合体活物質に高分子固体電解質をディッピングあるいはキャスティングにより行うことができる。さらに、熱融着性ポリマーを含有する固体電解質の場合、積層化のあとポリマーの融点以上に加熱して圧力を加えることにより電極活物質と高分子固体電解質間の接着強度が高まり、かつ両界面におけるレドックス反応が良好に行われる。高分子固体電解質の厚みとしては100 μm 以下が好ま

しい。電極においては、このドーブ-脱ドーブが可逆的に行われるので、二次電池として使用することができる。

電池は、基本的には正極、負極および電解液(溶媒と電解質からなる)より構成される。また、電極間に、電解液を含浸させたセパレータを設けた構成とすることもできる。

さらに、電解液とセパレータのかわりに固体電解質特に後に説明する高分子固体電解質を用いることも可能である。

次に本発明の電極を用いた本発明の第4～6の発明に対応する二次電池の形態について説明する。

電池の最終形態としては、種々のものが可能であるが、正極と負極がセパレータを介して対向していることが好ましい。

本発明の電極は、前述したとおり粗面化処理したシート状アルミニウム集電体の片面にアニリン系重合体活物質を有する態様と、粗面化処理したシート状アルミニウム集電体の両面にア

ニリン系重合体活物質を有する態様があり、特に集電体両面に高分子材料活物質を有する電極の場合、電極両面を活物質として利用できるもので、様々な形態に応用可能である。

まず本発明の第5発明に対応する第1の応用例として、電極、即ちシート状集電体の両面にアニリン系重合体活物質を有する電極を、少なくとも正極に用い、該正極と負極とがシート状セパレータを介し交互に交差し折りたたまれ、集電体の電極端子が正負極の相対する末端にある構造を有することを特徴とする薄型電池について、説明する。このような折りたたみ構造の電池は新規であり、集電体として粗面化処理をしたものに限らず、同処理をしていない電極を用いる場合にも適用可能であるが、性能として前者が勝れていることは言うまでもない。

第4～10図は本発明のシート状電極を三つ折りにした場合の薄型電池の層構成を説明する図である。第4図は斜視図、第5図は正極及びセパレータ部分のみを示す図、第6図は負極の

部分のみを示す図、第7～9図は折りたたみ積層していく過程を説明する図、第10図はそれを用いた電池の全体構成を説明する図である。

4はシート状正極、5はシート状負極、6はシート状のセパレータ、7は負極端子、8は正極端子、9は積層体、10は外殻体である。

この応用例では、アルミニウム集電体の両面にアニリン系重合体活物質を有する本発明のシート状電極を正極として用いているが、正極にこのような電極を用いさえすれば負極として両面に高分子材料活物質を有する電極を用いることも可能である。

第4図の折りたたみ方法について説明する。正極をセパレータで被覆したものと、負極とを折りたたみ積層する（又はその逆でもよい）が、以下図面にしたがってさらに詳細に説明する。

第8～10図は折りたたみ積層する過程を示したものであるが、まず、第8図の様にシート状正極4両面を、片面の一方の端を除き、セパレータ6で被覆する。セパレータ6で被覆し

ない部分は折りたたんだ時の一端面となる部分であり、その面積は場合に応じて調整する。また、この時、正極の側面はセパレータ6で被覆していてもいなくてもよい。

次にこうしてできた、正極をセパレータ6で被覆したものと、シート状負極5とを第9図、第10図の様に互いに垂直方向に重ね合わせ、交互におりたたんで行く。この時、始めシート状正極4のセパレータ6で被覆されていない部分を一番下の端になるようにする。そして最後の一番上の端面は下端面の逆の極（この場合負極）となる。ここでは正極をセパレータで被覆したものと負極とを折りたたみ、積層を行ったが、負極をセパレータで被覆したものと正極とを同様に積層することも可能である。

集電体の電極端子は正負極の相対する末端より取ることが好ましく、こうすることによって折りたたんだ電池が全体に均一に充放電する。

電極端子を正負極同じ側の末端より取ると、端子に近い部分に偏って、充放電が行われ、電

池寿命特性もかなり変わってくる。

セパレータ6には電解質を溶媒に溶解させた電解液を含ませるが、電解液の入れ方としては、折りたたむ前に電解液をセパレータ6に含ませてもよいし、シート状負極5と折りたたんだあと含ませてもよい。あるいは実装後注入する方法も可能である。

第4図に示された二次電池においては、三つ折りにしたシート状正極4の約5/6がセパレータ6で被覆されており、このような積層構造の場合には、セパレータ6で分離され、かつ正極と負極が対向している面は5面存在し全積層数11層から構成されている。第17、18図は、従来の薄型電池を示したもので、11は集電体で、その片面のみにシート状正極12を配し、これとシート状負極14、セパレータ13とを組み合わせた構成よりなり、上述した本発明の折りたたみ構成の優位性を説明するために示したものである。第18図においては、正極、負極が対向している面が3面に対して10層か

ら構成されており、正負極の対向数に対する積層数の割合が第4図の構成の方が少く第4図の構成の方がより高エネルギー密度の薄型電池を構成できる。また第7～9図の積層法から比較すると集電体が第4図の構成の方が有効に利用されることはもちろんのことセパレータの量においても第7図のごとく約5/6しか活物質を被覆していない。第17図の構成においてはセパレータが活物質の全面を被覆しているのに対し第4図の構成では残りの約1/6の部分のセパレータを除くことができ、厚みや重量の点においてはるかに第4図の構成の方がすぐれている。第4図はシート状物質を3つ折りとした場合の構造を示しているが、本発明の薄型電池においては基本的には幾折としてもよく、その場合折返し数に応じてセパレータで被覆されるシート状の面積を調整すればよい。すなわち折りたたまれた一方の端面のみを除きセパレータで被覆するようにすればよい。

集電体両面に高分子材料活物質を有する電極

は負極活物質、17は負極集電体、18は包材である。

また、粗面化処理されたアルミニウム集電体の片面に、アニリン系重合体活物質を有する電極を用いた場合も第16図の様に集電体2を外側にアニリン系重合体活物質1側を内側にしたシート状正極4、シート状負極5をセパレータ6を介し対向させた形態として集電効率のよい信頼性の高い薄型電池に応用できる。

次に二次電池の構成要素について詳細に説明する。まず、正極には本発明のアルミニウム集電体-アニリン系重合体活物質よりなる電極を用いる。負極活物質としては導電性高分子、LiとAl、Mg、Pb、Si、Ga、Inとの合金等使用可能である。負極には、シート状負極活物質を単独で使用することもできるが、シート状負極の取り扱い性の向上、集電効率の向上を図る上で、上記負極活物質と集電体の複合体を用いることができる。

負極集電体の材料としては、Ni、Al、

を用いた電池の第2の応用例として第12図のようなすまじ型同状電池、第3の応用例として第14図のような折りみ電池等がある。第12図においては、セパレータ6とシート状正極4とセパレータ6とシート状負極5を順々に積層し、セパレータ6側を内側にしてまきこんだものである。第13図はシート状負極5、セパレータ6、同5、6の半分の長さのシート状正極4を積層し、点線15のところでセパレータ6とシート状負極5と折り返しシート状正極4をはさみ、さらにそれを第14図に示すようにアコーディオン型に折りたたんだものである。また第14図のようにシート状正極4、シート状負極5をセパレータ6を介し交互にいくつも積層し、それを直列に接続した解放電圧の高い電池を得ることができる。

さらに、本発明の第6発明によれば、セパレータと電解液の代りに固体電解質を使用した、たとえば第19図に示す構成の二次電池も提供される。第19図において15は固体電解質、16

Cu、Pt、Au、ステンレス鋼等が好ましいが、軽量化の観点からAlがさらに好ましい。従来よりデンドライト防止のため、Al-Liが負極として用いられているが、AlとLiが合金化していないものでもよい。

負極集電体への負極活物質の積層方法としては蒸着あるいは電気化学的方法により負極活物質を形成せしめる方法、集電体とLi等の活物質とのはり合わせ等機械的方法等があげられる。

電気化学的方法では、負極集電体そのものを電極としてLiなどを析出させてもよいが、負極集電体上にイオン導電性の高分子を被覆した後、電解析出させれば集電体高分子の界面にLiなどの活物質が均一に析出できる。

はり合わせ方法については、負極活物質で集電体をはさんだサンドイッチ構造も可能であるが、集電体に0.2～10μmの貫通孔をあけた集電体とLi又はLi合金のはり合わせにより集電体側の面の利用を可能にした形状でもよい。

負極の厚さとしては適宜選択されるが、約3

μm ~ $300\ \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $10 \sim 200\ \mu\text{m}$ であり、 $3\ \mu\text{m}$ 未満では自己保持性が低く、 $300\ \mu\text{m}$ を越えると電極の可とう性が失われる傾向が生じてくる。

電池の電解液の電解質（ドーパント）としては、例えば以下の陰イオンまたは陽イオンを例示することができ、陽イオンをドーパした高分子錯体はn型の導電性高分子を、陰イオンをドーパした高分子錯体はp型の導電性高分子を与える。本発明のアニリン系重合体はp型材料である。陰イオンをドーパした高分子錯体は正極に、陽イオンをドーパした高分子錯体は負極に用いることができる。

(i) 陰イオン： PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbCl_6^- のようなⅤa族の元素のハロゲン化合物アニオン； BF_4^- 、 BR_4^- （R：フェニル、アルキル基）のようなⅢa族の元素のハロゲン化合物アニオン； ClO_4^- の

ような過塩素酸アニオンなど。

(ii) 陽イオン： Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属イオン、 $(\text{R}_4\text{N})^+$ [R：炭素数1~20の炭化水素基] など。

上記のドーパントを与える化合物の具体例としては、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 NaClO_4 、 KI 、 KPF_6 、 KSbF_6 、 KAsF_6 、 KClO_4 、 $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]^+ \cdot \text{AsF}_6^-$ 、 $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 など为例示される。

電池の電解液の溶媒としては、非プロトン性溶媒で比誘電率の大きい極性非プロトン性溶媒といわれるものが好ましい。具体的には、たとえばケトン類、ニトリル類、エステル類、エーテル類、カーボネート類、ニトロ化合物、スルホン系化合物等、あるいはこれらの混合溶媒を用いることができるが、この代表例としては

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2-メチルTHF、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらのうちでもエーテル類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。

セパレータとしては、電気絶縁性材料からなり、耐薬品性に優れ、良好な機械的強度と優れた柔軟性、微細孔を多数有しかつ電解液の保持性にすぐれたものが好ましい。本発明においては基本的にはガラス繊維フィルター；ナイロン、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン、ポリオレフィン等の高分子ポアフィルター；あるいはガラス繊維やこれら高分子の不織布等従来用いられていたセパレータを使用することができる。また、シート状であること及びエネルギー密度の点から薄く軽いものが良く、好ましくは厚み $100\ \mu\text{m}$ 以下のものが推奨される。

また、これら電解液、セパレータに代わる構成要素として固体電解質を用いることもでき、固体電解質、セパレータ、電解液を組み合わせて使用することもできる。

固体電解質としては無機系の AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 LiI などの金属ハロゲン化合物、 RbAg_4I_5 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ 、 LiSiCON 、 NaSiCON などのセラミック、ガラス、これらをゴム状弾性体に分散せしめたシート状複合固体電解質の薄膜、さらには好ましい態様として前記した高分子固体電解質をあげることができる。

【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

電極の製造例1

作用極として厚さ $40\ \mu\text{m}$ のコンデンサ用エッチドアルミニウムシート（陰極箔）の表面を CCl_4 のエメリー紙で充分に粗面化したものを、対極として白金、参照極として飽和甘コ

ウ電極 (SCE) を選び、これらの電極を重合液としてアニリン 0.5M、硫酸 5.5N を含む水溶液に浸漬し、0.8V vs SCE の電位にてアルミニウムシートの両面にポリアニリン膜を製造した。ついで水、アセトンとトリルで洗浄し乾燥させた。アニリンはアルミニウムに均一に重合するとともに割れ剥離は生じていなかった。

電極の製造例 2

電極の製造例 1 において作用極として純度 99% のアルミニウムを CC 1500 C v のエメリー紙で十分に粗面化したものを使用し、硫酸 1.5N、0.8V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、アニリンはアルミニウムに均一に重合するとともに割れ剥離は生じていなかった。

電極の製造例 3

電極の製造例 1 において作用極としてコンデンサー用エッチド箔を使用し、硫酸濃度 1.5N、1.2V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、アニリンはアルミニ

ウムに均一に重合するとともに割れ剥離は生じていなかった。

電極の製造例 4

電極の製造例 1 において作用極として純度 99% のアルミニウムを CC 500 C v のエメリー紙で十分に粗面化したものを使用し、酸としてパラトルエンスルホン酸 1.5M、1.0V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、黒緑色のポリアニリンがアルミニウム上に合成された。

電極の製造例 5

電極の製造例 1 において作用極として純度 99.5% のエッチドアルミ箔 (塩酸 1.5N、シュウ酸 0.3M、塩化アルミニウム 0.3M を含む水溶液をエッチング液とし、対極を金として、± 3V、3Hz の交流を 2 分間印加して作製) を使用し、硫酸 3.5N、1.2V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、黒緑色のポリアニリンがアルミニウム上に合成された。

電極の製造例 6

電極の製造例 1 において作用極としてエッチドアルミ箔 (製造例 5 と同当品) と使用し膜としてパラトルエンスルホン酸 1.5N、1.0V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、黒緑色のポリアニリンがアルミニウム上に合成された。

電極の製造例 7

電極の製造例 1 において作用極として純度 99% のアルミニウム 220 メッシュのエメリー粒子を用い、 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプラスト処理を施したものを使用し、硫酸 1.5N、1.2V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、黒緑色のポリアニリンがアルミニウム上に合成された。

電極の製造例 8

電極の製造例 1 において作用極を CC 1500 C v のエメリー紙で充分粗面化したものを使用し、硫酸 1.5N、1.2V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、ア

ニリンはアルミニウム上に均一に重合するとともに割れ剥離は生じていなかった。

電極の製造例 9

電極の製造例 1 において反応極として厚さ $50\mu\text{m}$ のエッチドアルミ箔 (製造例 5 と同じ製法)、対極に白金を併用し、硫酸 3.5N、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流重合を行い厚さ $30\mu\text{m}$ のポリアニリンを製造する以外は同様に操作した。その結果、黒緑色のポリアニリンがアルミニウム上に合成された。

電極の製造例 10

実施例 1 において作用極としてエッチドアルミ箔 (製造例 5 と同当品) と使用し硫酸 3.5N、0.8V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、黒緑色のポリアニリンがアルミニウム上に合成された。

電極の製造例 11

電極の製造例 1 において作用極として純度 99% のアルミニウムに 100 メッシュのエメリー粒子を用い、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプラスト処理を施

したものを使用し、酸としてパラトルエンスルホン酸 1.5M、1.0V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、黒緑色のポリアニリンがアルミニウム上に合成された。

電極の製造例 1 2

電極の製造例 1 において作用極として高純度 99% のアルミニウムを CC 1000 C v のエメリー紙で充分に粗面化したものを使用し、酸としてトリフルオロ酢酸 1.5M、1.2V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果、アルミニウム上に黒緑色のポリアニリンが合成された。

電極の製造例 1 3

電極の製造例 1 において作用極として純度 99.5% のアルミニウムに 750 メッシュのエメリー粒子を用い、 3kg/cm^2 の圧力でプラスト処理を施したものを使用し、硫酸 1.5N、0.8V vs SCE の定電位重合を行った以外は同様に操作した。その結果、アルミニウム上に黒緑色

の重合体を得た。

ついでこの重合電極を直径 8mm の円柱を軸として 90° まで折り曲げる操作を 40 回繰り返して折りまげ部分の円柱と接する面とは逆の面の重合体の状態を観察した。重合面にはヒビ割れ、重合体の脱落は認められなかった。

電極の製造例 1 6

電極の製造例でのアルミニウムを用いる以外は電極の製造例 1 5 と同じ方法で A1 ポリアニリン重合体電極を製造後、0.05M フラン、0.2M LiClO₄ とをベンゾニトリルに溶解させた溶液を電解液として正極に A1-ポリアニリン重合体電極、負極に Ni を用いて 6.5V 定電圧電解で 0.5C/cm^2 で A1-フィブリル状ポリアニリン-ポリフラン重合体を得た。

電極の製造例 1 4 と同様な折り曲げ試験を行った結果、重合体のヒビ割れ脱落はみとめられなかった。

電極の製造例 1 7

電極の製造例 1 3 において作用極に厚さ 80μ

のポリアニリンが合成された。

電極の製造例 1 4

電極の製造例 1 において作用極として厚さ 50μ の純度 99.2% のアルミニウムシートを交流エッチング処理したものを使用し、硫酸 3.5N、1.2V vs SCE の定電位重合を行う以外は同様に操作した。その結果アルミニウム上に黒緑色のポリアニリンが合成された。

電極の製造例 1 5

重合液として 0.5M アニリン、1.5N H₂SO₄ を水に溶解させた電解液を用い作用極として電極の製造例 2 のアルミニウム、対極を Pt として 0.8V vs SCE の定電位を印加し、A1 両面に合計 40μ のポリアニリンを合成した。この重合体を水及びアセトニトリルで洗浄後、0.1M ピロール、0.05M パラトルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウムをアセトニトリルに溶解させた溶液を電解液として正極に上記重合体、負極に Ni を用い 4V 定電圧、通電量 0.5C/cm^2 で A1-ポリアニリン-ポリピロ

のポリエステルフィルムを CC 7000 C v のエメリー紙により充分に粗面化したもの、アルミニウムを蒸着したもの (16×90mm) を使用する以外は同様に操作した。その結果黒緑色のポリアニリンがポリエステルアルミニウム重合電極上に析出した。電極を取り出し洗浄乾燥後、重合電極の総重量は 170mg であった。この重合電極を M I T 形試験型により耐折強さ試験を行ったところ、折り曲げ回数 400 回をこえても破断しなかった。

負極の製造例 1

厚さ 10μ のニッケルホイルの両面を CC 1000 C v のエメリー紙で十分に粗面化したものの両側に厚さ 50μ のリチウムホイルを蒸着により一体化し負極を製造した。

負極の製造例 2

厚さ 10μ のニッケルホイルの両面を CC 1000 C v のエメリー紙で十分に粗面化したものに直径 0.5mm の打ち抜き孔を 200 個/cm² の割合であけた。次にこのニッケルホイルの片面

に厚さ 100 μ m の Li-A1 合金 (重量比 7 : 3) を圧着により一体化し負極を製造した。

実施例 1

電極の製造例 1 で製造した電極を正極 (ポリアニリン膜厚 40 μ m) に用い第 4 図に示すような薄型電池を製造した。この時負極には負極製造例 1 で製造した負極をセパレータとしては、ポリプロピレンポアフィルター (最大孔径 0.02 \times 0.2 μ m) に保液性を高めるため、ポリプロピレン不織布をはり合わせたポリプラスチック株式会社製、商品名ジュラガード (75 μ m 厚) を、電解液には 3.5 M LiBF₄ をポリレンカーボネートとジメトキシエタン (7 : 3) の混合溶液に溶解したものを、外袋には 100 μ m 厚のポリエステル/アルミニウム/ナイロンポリプロピレン熱融着膜の 4 層のものを使用した。

尚、電解液は電池を組み立てた後、シリンジにより注入し、その後電池周辺部を加熱圧着により封止し、50mm \times 50mm \times 0.9mm の電池を作製した。この電池を 1mA 定電流で充放電試験を行

試験を行った。

実施例 7

電極の製造例 4 で製造した電極を正極に、1.5M LiPF₆ をポリレンカーボネートに溶解させたものを電解液に用いる以外は実施例 1 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 8

電極の製造例 12 で製造した電極を正極に用いる以外は実施例 7 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 9

電極の製造例 2 で製造した電極を正極に用いる以外は実施例 7 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 10

電極の製造例 3 で製造した電極を正極 (活物質質量 50mg)、負極に厚さ 80 μ m の Li を厚さ 10 μ m の Al 箔に圧着して電極とし、厚さ 75 μ m のセパレータ (ポリプラスチック社製、商品名ジュラガード) に 1 モル/L LiBF₄ のプロ

ット。

実施例 2

電極の製造例 13 で製造した電極を正極に用いる以外は実施例 1 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 3

電極の製造例 5 で製造した電極を正極に用いる以外は実施例 1 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 4

電極の製造例 7 で製造した電極を正極に、負極製造例 2 で製造した負極を用いる以外は実施例 1 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 5

電極の製造例 8 で製造した電極を正極に用いる以外は実施例 4 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 6

電極の製造例 11 で製造した電極を正極に用いる以外は実施例 4 と同様に電池を製造し性能

ビレンカーボネート/DME 7 対 3 の混合液を含ませたものを巻回し、ポリエステル-A1 ポリエチレン積層体フィルム外袋間に配置し、加圧熱融着により封止を行い 3cm 四方の薄型電池を製造した。

外部電極は集電体に Ni 線をスポット接合して取り出した。

このようにして製造した電池を 3mA の定電流で充放電を行い電池性能を試験した。

実施例 11

電極の製造例 10 で製造した電極を正極に用いる以外は実施例 10 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 12

電極の製造例 6 で製造した電極を正極に用いる以外は実施例 10 と同様に電池を製造し性能試験を行った。

実施例 13

電極の製造例 13 で製造した電極を正極 (活物質質量 30mg)、負極に厚さ 80 μ m の Li を厚

さ10 μ mのNi箔に圧着して電極とし、厚さ75 μ mのセパレータ(ポリプラスチック社製、商品名ジュラガード)に1モルノリルBF₄のプロピレンカーボネート溶液を含ませたものを被覆し、ポリエステル-A1-ポリエチレン積層体フィルム外装間に配置し圧接加熱により封止を行い40mm×40mm×0.6mmの電池を製造した。外部電極は集電体にNi線をスポット接着して取り出した。

このようにして製造した電池を1mAの定電流で充放電を行い電池性能を試験した。

実施例14

電極の製造例14で製造した電極を正極に用いる以外は実施例13と同様に電池を製造し、性能試験を行った。

比較例1

電極の製造例1において酸としてHClを用いる以外は同様に操作を行ったが、アルミニウムは完全に溶解してしまいポリアニリンは合成されなかった。

作用極に用いる以外は同様に操作を行った。その結果ポリアニリンはアルミニウム電極上の端面付近に集中して合成され、非常に不均一な状態であった。この電極を正極に用い実施例1と同様に電池を製造し性能試験を行った。

比較例6

電極の製造例1において厚さ40 μ mのニッケルホイルをCC1000Cvのエメリー紙により粗面化処理を行ったものを作用極に用いる以外は同様に操作を行い電極を製造した。この電極を正極に用いる以外は実施例1と同様に電池を製造し性能試験を行った。

比較例7

実施例4において厚さ20 μ mの金ホイルをそのまま作用極として用いる以外は同様に電池を製造し性能試験を行った。

比較例8

実施例10において厚さ20 μ mの白金ホイルをそのまま作用極に用いる以外は同様に電池を製造し、性能試験を行った。

比較例2

電極の製造例1において酸としてHClO₄を用いる以外は同様に操作を行ったが、アルミニウムは完全に溶解してしまいポリアニリンは合成されなかった。

比較例3

電極の製造例1において酸としてHBF₄を用いる以外は同様に操作を行ったが、通電量20c/cm²においてもポリアニリンは合成されなかった。

比較例4

電極の製造例1において厚さ40 μ mで純度99%のアルミニウムを5%苛性ソーダに10分間浸漬、洗浄した光輝アルミニウムを作用極に用いる以外は同様に操作を行ったが通電量20c/cm²においてもポリアニリンは合成されなかった。

比較例5

電極の製造例1において厚さ40 μ mで純度99%のアルミニウムを粗面化処理をせずそのまま

比較例9

電極の製造例1において厚さ40 μ mのステンレスホイルをCC100Cvのエメリー紙により粗面化処理を行ったものを作用極に用いる以外は同様に操作を行い電極を製造した。この電極を正極に用いる以外は実施例10と同様に電池を製造し性能試験を行った。

表-1

	正 極	負 極	電 解 液	開放電圧 (V)	放電容量 (mAh)	エネルギー 密度 (Wh/kg)	短絡電流 (mA)	クーロン 効率 (%)	LiBF ₄ 濃度 (wt%)	LiBF ₄ 濃度 (wt%)	出力
実施例1	電極の製造例1	Li	3.5M LiBF ₄ (PC/DME)	3.7	9.1	2.6	6.9				
" 2	" 13	同上	同上	3.7	8.7	2.5	6.7				
" 3	" 5	同上	同上	3.7	9.0	2.6	6.9				
比較例5	比較例5	Li	3.5M LiBF ₄ /PC	3.5	2.1	0.6	1.1				
" 6	比較例6	同上	同上	3.7	10.1	1.9	7.0				
実施例4	電極の製造例7	Li-Al	3.5M LiBF ₄ (PC/DME)	3.2	7.9	2.3	6.5				
" 5	" 8	同上	3.5M LiBF ₄ (PC/DME)	3.2	8.3	2.4	6.6				
" 6	" 11	同上	3.5M LiBF ₄ (PC/DME)	3.2	7.9	2.3	6.3				
比較例7	比較例7	Li-Al	3.5M LiBF ₄ /PC	3.2	9.4	1.7	6.1				
実施例7	電極の製造例4	Li	1.5M LiPF ₆ /PC	3.65	7.8	2.2	6.3				
" 8	" 12	同上	同上	3.65	7.3	2.1	6.3				
" 9	" 2	同上	同上	3.65	7.9	2.2	6.4				
" 10	" 3	同上	1M LiBF ₄ (PC/DME)	3.6	5.0	7.3	0.9				
" 11	" 10	同上	同上	3.6	5.1	7.5	0.9				
" 12	" 6	同上	同上	3.6	4.8	7.0	0.8				
比較例8	比較例8	同上	同上	3.6	5.3	5.5	0.7				
" 9	比較例9	同上	同上	3.6	5.2	6.0	0.7				
実施例13	電極の製造例14	Li	1M LiBF ₄ /PC	3.9				100	374	47	18W
" 14	" 9	同上	同上	3.9				100	383	46	15W

実施例 18

純度99%厚さ40 μ mのアリミニウムシートの表面をcc 1000 C μ のエメリー紙で十分に粗面化したものを反応極とし、ニッケルシートを対極に用いて0.5Mを含む1.5N硫酸水溶液中で1mA/cm²の定電流により、アニリンの重合を行った。通電量は2.5C/cm²とした。このアリミニウム-ポリアニリン電極を流水で充分洗浄したのち、0.2N硫酸中で対極としてニッケル、参照極として飽和甘コウ電極(SCE)を用いて-0.4V vs SCEまで電位をかけて十分に脱ドーピング操作を行った。さらに該電極を3.5M LiBF₄を溶解したPC/DME=7:3溶液に浸漬し、2.5V vs Li⁺/Li⁺から3.8Vまで掃引を2回繰返し、3.5V vs Li⁺/Li⁺でドーピングを行った状態で洗浄、乾燥させた。

以下第19図に基づき説明する。

該アリミニウム 2ポリアニリン 1複合電極上にディッピングにより高分子固体電解質15を

塗布した。ディッピング液はポリエチレンオキシドトリオール100g、LiBF₄ 8.5g、ジブチル錫ジラウレート0.06g、トリレン-2,4ジイソシアネート8.5gをメチルエチルケトン100gに溶解して調製した。次に高分子固体電解質層を塗布した複合電極を70℃で15分間加熱してPEOを架橋させ片面約30 μ mの高分子固体電解質層を形成したのち電極の両面に80 μ mのLi-Al合金16を圧着し、さらに負極集電体17としてNi(10 μ m)を圧着して第19図に示すような電池(5×6cm)を作製し、充放電特性を測定した。(なお、第19図において18は外図材)

実施例 19

実施例18において高分子固体電解質のディッピング液としてプロピレンカーボネート100gにLiBF₄ 4.7gを溶解し、ここにポリビニリデンフルオライド15gを混合し80℃とした溶液を用いた。該溶液を塗布し片面約30 μ mの固体電解質層を形成させ、室温まで放冷したのち、電極両面に60 μ mのリチウムアリミニウム合金

を圧着して実施例18と同様な電池を作製し、充放電特性を測定した。

比較例12

粗面化未処理のアルミニウム集電体上に実施例18と同様にしてポリアニリン電極を積層し（ただし、アルミニウム上に均一なポリアニリン膜は得られない）、脱ドーピング、ドーピング処理を行った。

次に該アルミ-ポリアニリン電極上にディッピングにより高分子固体電解質層を塗布した。ディッピング溶液はPEO100g、LiBF₄8.5g、ジブチル錫ジラウレート0.08g、トリレン-2,4-ジイソシアネート8.5gをメチルエチルケトン100gに溶解して調製した。次に高分子固体電解質層を塗布したアルミ-ポリアニリン集合電極を70℃で15分間加熱してPEOを架橋させ、片面約30μmの高分子固体電解質層を形成したのち、電極の両面に80μmのLi-A1合金を圧着して実施例18と同様に電池を作製し、充放電特性を測定した。

薄くでき、密着性が向上し、長寿命で信頼性の高い電極が得られる。したがって、小型で強力でしかも長寿命の電池が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1～3図は本発明のシート状電極の層構成の模式的説明図、第4図は本発明の薄型電池の層構成を示す斜視図、第5図は正極とセパレータ部分の説明図、第6図は負極部分の説明図、第7図は折りたたむ前のセパレータで被覆した正極の説明図、第8、9図はセパレータで被覆した正極と負極とを折りたたむ途中の説明図、第10図は電池全体の構成の説明図、第11図は、第12図に示すうず巻筒状電池のための粘着シートの説明図、第12図は、第11図に示す粘着シートをうず巻筒状とした応用例のうず巻筒状電池の説明図、第13図は、第14図に示す折りたたみ電池のための粘着シートの説明図、第14図は、第13図に示す粘着シートを折りたたんだ応用例の折りたたみ電池の説明図、第15図は応用例の積層型電池の説明図、第

表-2

電池製造例	実施例18	実施例19	比較例2
開放電圧(V)	3.2	3.2	3.2
放電容量(mAh)	2.4	2.5	1.2
短絡電流(mA/cm ²)	2.4	2.6	1.9
サイクル寿命	100回以上	100回以上	28回
エネルギー密度(mAh/g)	4.7	4.9	2.4

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の構成、即ち、アルミニウム集電体に粗面化処理を施すことにより、アルミニウム集電体上にアニリン系共重合体膜を均一に支障なく生成せしめることができるのみならず、その接触面積をも増大することができ、そのため密着性が向上する。また、電池電極として内部インピーダンスを低くできるので、短絡電流が大きくとれ、なおかつ化学的な構造破壊を防止でき電池の長寿命化はかれる。また粗面化処理により活物質保持空間が増大することからも、高分子材料を

16図は応用例の薄型電池の説明図、第17図は従来の折りたたみ電池の説明図、第18図は同じく折りたたみ構成の説明図、第19図は別の応用例の薄型電池の説明図。

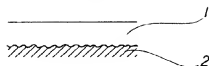
特許出願人 株式会社リコー

代理人 弁理士 小松 秀 房

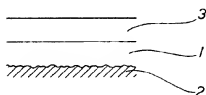
代理人 弁理士 旭 宏 明

代理人 弁理士 加々美 紀雄

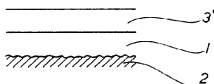
★ 1 図



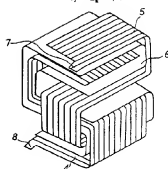
★ 2 図



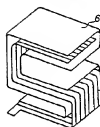
★ 3 図



★ 4 図



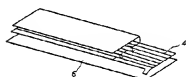
★ 5 図



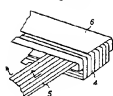
★ 6 図



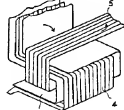
★ 7 図



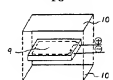
★ 8 図



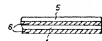
★ 9 図



★ 10 図



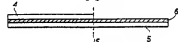
★ 11 図



★ 12 図



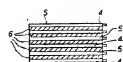
★ 13 図



★ 14 図



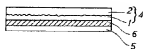
★ 15 図



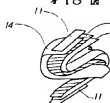
★ 17 図



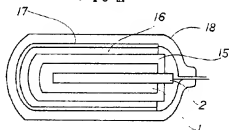
★ 16 図



★ 18 図



★ 19 図



第 1 頁の続き
優先権主張

◎昭62(1987)10月8日◎日本(J P)◎特願 昭62-252519
 ◎昭62(1987)10月8日◎日本(J P)◎特願 昭62-252520
 ◎昭62(1987)11月10日◎日本(J P)◎特願 昭62-282134
 ◎昭62(1987)11月11日◎日本(J P)◎特願 昭62-283095
 ◎昭63(1988)3月9日◎日本(J P)◎特願 昭63-53829